

# EGY KÉTMAGU KOMPLEX TÁRGYALÁSA AZ MOLEKULA

## MÓDSZERREL

Maráz Vilmos

V. éf. mat-fiz.

## ELMÉLETI FIZIKAI INTÉZET

Ezen dolgozat a  $\nu, \nu'$ -dihidroxo-oktamin-dikobalt elnevezésű kétmagu komplex elektronenergiáinak meghatározását tartalmazza az MO MÓDSZER és a csoportelmélet felhasználásával.

### I. Bevezetés

Komplex vegyületeken a kémia olyan anyagokat ért, amelyek két vagy több kémiai értelemben telített vegyület egymáshatáskor keletkeznek.

Werner - svájci kémikus - a kémiai reakciók sajátosságainak figyelembevételével, de teljesen spekulatív módon alkotta meg a komplex vegyületek új elméletét, amelynek legfőbb mondanivalója az atomoknak a komplex vegyületeken belüli elrendeződésére vonatkozik. Elmélete szerint a komplex vegyületekben az atomokat két övezetre osztjuk fel. Az egyik övezetben mindig kijelölhető egy, esetleg több olyan atom, amely középponti helyet foglal el és amely megszabja a komplex legfőbb sajátosságait. Ezen középponti atom körül alakul ki az első, a kötési szféra. Az ebbe tartozó egyéb atomokat vagy atomcsoportokat, esetleg ionokat ligandoknak nevezük. Ezt az első kötési szférát szokás koordinációs övnek is nevezni. A koordinációs övön kívül foglal helyet a második kötési övezet, amelyben lévő ionok a koordinációs övtől könnyen elválhatnak.

A koordinációs övön belül a ligandok kapcsolódása a középponti atomhoz különböző természetű és erősségű kémiai kötésekkel jöhet létre. Sidgwick a középponti ion és a gyökök között kovalens kötést tételezett fel olyan módon, hogy a kötés létrejöttéhez szükséges elektronszámot a koordinatív megkötött gyök szolgáltatja. Ezt a gondolatot alkalmazta Pauling

kvantummechanikai számításoknál.

## 2. Modellalkotás

A vizsgálandó  $[(\text{NH}_3)_4\text{Co}(\text{OH})_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4] \text{X}_4$  kétmagu komplex ionjában 8 ammónia molekula, 2 hidroxilion, valamint 2 háromszorosan ionizált Co(IV) szerepel, ez utóbbi 6-os koordinációval. A komplex geometriai elrendeződése közel kettős-oktaéder-szimmetriát mutat, amely elrendeződésben a két oktaédernek egy közös éle van, továbbá a két Co mag az oktaéderek középpontjaiban, az OH gyökök az oktaéderek közös csucsain, az  $\text{NH}_3$  molekulák pedig az oktaéderek főbbi csucsán helyezkednek el.

Az alkotórészek adatainak figyelembevételénél látni fogjuk, hogy nem teljesen kettős-oktaéderszimmetrikus a molekula, azonban célszerű ezzel a szimmetriával elvégezni megfontolásaink egy részét egyrészt azért, mert a geometriai adatok figyelembevétele alapján ugyanolyan szimmetriatulajdonságokkal rendelkező geometriai alakzat áll elő.

A ligandok orientációja olyan, hogy a hidroxil-ionok O-atomjai és az ammónia molekulák N-atomjai helyezkednek el a Co magokhoz közelebb. Ez az elképzelés azon alapszik, hogy a koordinációs övben levő gyököket elektromos dipólusnak tekintve azok negatív töltéseinek súlypontja az O, ill. az N atomokon van, így komplex-képződéskor a gyökök úgy állnak be, hogy az O, ill. N-atomok a középponti pozitív töltésű Co(IV) ionokhoz közelebb, a H atomok pedig távolabb helyezkednek el.

Feltevés : :

1. Minthogy a komplexképzésben a H atomok nem vesznek részt, és feladatunk a középponti magok és a gyökök kölcsönhatásának megállapítása, ezért a kölcsönhatás számításánál a H-atomok atomi pályáit nem vesszük figyelembe, hanem csak az O és N atomok atomi pályáit.

2. Tekintettel arra, hogy molekulaképződésnél legnagyobb valószínűséggel a kötést a külső pályán lévő elektronok hozzák létre, ezért csak ezeket az un. valencia elektronokat vesszük figyelembe, a többi elektront az atomtörzshöz csatoljuk. Ennek alapján számításba vesszük a Co ion öt 3d, egy 4s és három 4p atomi pályáit, az OH gyök O-atomjának három 2p<sub>r</sub> pályáját, valamint az ammónia molekula N-atomjának az N-Co kötéstengelyébe

és  $2p_6$  pályáját. Az  $N 2p\pi$  pályáit, mivel azokat a H-atomok kötik le nem vesszük figyelembe. Ezek alapján 32 atomi pálya képezi a számítás alapját, s minthogy a Co (IV) ionnak 6. az N-atomnak 2 és az O atomnak 6 elektronja tartozik ezen atomi pályákhoz, 40 elektront kellene figyelembe venni. Azonban a számolások során kiderült, hogy az O-atomnak a Co-O kötéstengelyre merőleges  $2p\pi$  pályái nem vesznek részt a kötésben, ezért ezek az atomi pályák és a hozzájuk tartozó 2-2 elektron elhagyható. Így végeredményben 30 atomi pályát és 36 elektront vesszünk figyelembe.

### 3. Az LCAO módszer

Egy több elektronból és atommagból álló rendszer (molekula) Hamiltonoperátorát, ha az atommagokat  $\alpha$  és az elektronokat  $i$  indexszel látjuk

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \Delta_{\alpha} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \Delta_i + V$$

alakban kell felvennünk. A vizsgálandó molekulánál a figyelembevett magok száma 12, az elektronoké 36, így H esetünkben 144 változóra ható differenciáloperátor. Ezért nem lenne célszerű arra gondolni, hogy a fenti Hamiltonoperátorral felírt Schrödinger-egyenletet egzaktul megoldjuk. Matematikai szempontból már a hidrogén molekula esetében is közelítő megoldást kell alkalmaznunk, ezért bonyolultabb esetekben - és így a fenti komplex esetben is - közelítő eljárásra vagyunk utalva. Leginkább elterjedt közelítés az ún. atomi pályák lineárkombinációjának (LCAO) módszere. Lényege az, hogy a molekulapályákat (MO) atomi pályák lineárkombinációjaként vesszük fel.<sup>2</sup>

Ha a  $\psi$  közelítő függvényt  $l$  számú lineárisan független  $\psi_i$  atomi pálya  $\psi = \sum c_i \psi_i$  alakú lineárkombinációjának tekintjük, ahol a  $c_i$  együtthatók a variálandó paraméterek, akkor az  $\epsilon$  energiáértékek meghatározására a

$$| H_{ij} - \epsilon S_{ij} | = 0 \quad (i, j = 1, 2, \dots, l)$$

un. szekuláris egyenletet nyerjük, ahol

$$H_{ij} = (\psi_i, H \psi_j) \quad \text{és} \quad S_{ij} = (\psi_i, \psi_j) .$$

A vizsgálandó komplexnél 30 atomi pályát veszünk figyelembe. Így ezen módszerrel  $405 H_{i,j}$  és  $S_{i,j}$  ( $i \neq j$ ), valamint 30  $H_{ii}$  és  $S_{ii}$  típusu integrált kellene kiszámítani ahhoz, hogy a szekuláris egyenletet megoldhassuk, amely esetünkben egy 30-adszoros algebrái egyenlet megoldását jelentené. A számolási munkát azonban lényegesen egyszerűbbé tehetjük, ha felhasználjuk a csoportelmélet néhány eredményét.

#### 4. Csoportelméleti megfontolások

Egy adott molekuláris probléma konfigurációja az atomok térbeli elhelyezkedése – bizonyos szimmetriát mutathat. Tekintsük az összes olyan operációk halmazát, amelyek a molekulát önmagába viszik át. Ezek lehetnek tükrözések, forgások stb. Ezek az operációk egy  $G$  csoportot alkotnak, amelyet a konfiguráció szimmetriacsoportjának nevezünk.

Ha meghatározzuk a  $G$  csoport elemeinek a háromdimenziós tér bázisaira gyakorolt hatását, egy  $D = \{D(g)\} \quad (g \in G)$  mátrixhalmazt kapunk, amelyet a  $G$  csoport ábrázolásának nevezünk.

Az illető molekuláris problémánál tekintetbe vett, a háromdimenziós térben értelmezett  $\ell$  számú atomi pályát tekintjük az  $L^2(R)$  egy  $\ell$  dimenziós altere bázisainak. Definiáljunk operátorokat –amelyeket a továbbiakban indukált operátoroknak fogunk nevezni – az  $L^2(R)$ -ben a következő módon :

$$P(g)\psi(r) = \psi(D^{-1}(g)r),$$

ahol  $r$  az  $R$  háromdimenziós tér egy vektora. Kimutatható, hogy a  $P(g)$  operációk a  $G$ -t ábrázolják az  $L^2(R)$ -ben, valamint a  $P(g)$ -k lineárisak és uniterek. Ha tehát megállapítjuk a  $G$  csoport elemei által az  $\ell$  dimenziós függvénytérben az indukált operációk mátrixait, ezzel a mátrixreprezentációval a  $G$ -nek egy  $\ell$  dimenziós előállítását nyerjük.

Az előállítást reducibilisnek, ill. irreducibilisnek nevezzük asszerint, hogy az  $L^2(R)$   $\ell$  dimenziós alterének  $G$ -vel szemben van-e megengedett altere, vagy nincs.

$G$ -nek a fentiekben megadott előállítása általában reducibilis és kiredukálható. A kiredukálás azt jelenti, hogy a választott bázisfüggvények helyett olyan új bázisokat vezetünk be, amelyek már a  $G$  csoport egy-

egy irreducibilis előállításának egy-egy sorához tartoznak.

Kimutatható, hogy a különböző irreducibilis előállításokhoz, valamint ugyanazon típusu irreducibilis előállítás különböző soraihoz tartozó függvények ortogonálisak egymásra. Éppen ez az az eredmény, amely a kvantummechanikai számításokat lényegesen leegyszerűsíti. Ha ugyanis az így bevezetett új bázisfüggvényeket választjuk az LCAO módszer közelítő függvényeinek, a  $H_{ij}$  és  $S_{ij}$  integrálók közül zérusak lesznek azok, amelyek különböző irreducibilis előállításához, ill. ugyanazon típusu irreducibilis előállítás különböző sorához tartozó függvényekkel vannak képezve. Ebből következőleg a szekuláris determináns is egyszerűbb alakot vesz fel, mert több elemének eltünése miatt szétesik alacsonyabbrendű determinánsok szorzatára.<sup>3</sup>

#### 5. A komplexion szimmetriacsoportja és kiredukálás

Vegyünk fel egy jobb-sodrású koordinátarendszert, amelynek középpontja legyen a két oktaéder közös élén, z tengelye menjen át az az oktaéderek középpontjain, az x tengely pedig essék egybe a közös éllel. A molekula a következő operációkkal vihető át önmagába: identikus operációval; az x, y, z tengely körüli  $180^\circ$ -os forgatással; a koordinátarendszer origóján való tükrözéssel; az x, y, z tengely körüli  $180^\circ$ -os forgatás, majd a koordinátarendszer origóján való tükrözés segítségével.

Ezekből az elemekből álló szimmetriacsoportot  $D_{2h}$ -val szokás jelölni.<sup>4</sup>

Irodalmi adatok szerint<sup>5</sup> az  $\text{NH}_3$  molekulák a Co ionoktól 1,92 Å, az OH gyökök pedig 1,88 Å távolságra helyezkednek el. Ezen eltérés miatt nem állja meg a helyét az az elképzelés, hogy a komplex kettős-oktaéderszimmetrikus, ezért a következőképpen kell módosítani a komplex térbeli elrendeződésére vonatkozó elképzelést. Az O-atomok 1,88 Å távolságra vannak a Co-ionoktól, ebből kifolyólag közelebb kerülnek egymáshoz. Az oktaéderek szempontjából ez azt jelenti, hogy a két oktaéder a közös él mentén egymásba csúszik és az OH gyökök nem a közös él végpontjain, hanem néhány század Å-mel beljebb helyezked-

nek el. Könnyen belátható hogy ez a geometriai alakzat is ugyanazokkal a szimmetriatulajdonságokkal rendelkezik, mint a kettős-oktaéder, így a kettős-oktaéderre végzett megfontolások erre is érvényesek.

A kiindulásul választott 30 atomi pályát tekintsük az  $L^2(R)$  egy 30 dimenziós alterének. Az  $R$  konfigurációs tér a közönséges háromdimenziós tér. Első feladat a  $D_{2h}$  szimmetriacsoport reducibilis előállításának meghatározása az  $L^2(R)$  fenti 30 dimenziós alterében, amelyet jelöljünk  $\Gamma$ -val - amelyhez meg kell állapítani a  $P(g)$  indukált operációk hatását a kiindulási függvényekre. Ezek ismeretében a 30 dimenziós alter kiredukálható, amelynek végeredménye a szokásos <sup>4</sup> előlésekkel:

$$\Gamma = 7A_{1g} + 7B_{1u} + 4 B_{2g} + 4 B_{3u} + 3 B_{2u} + 3 B_{3g} + B_{1g} + A_{1u}$$

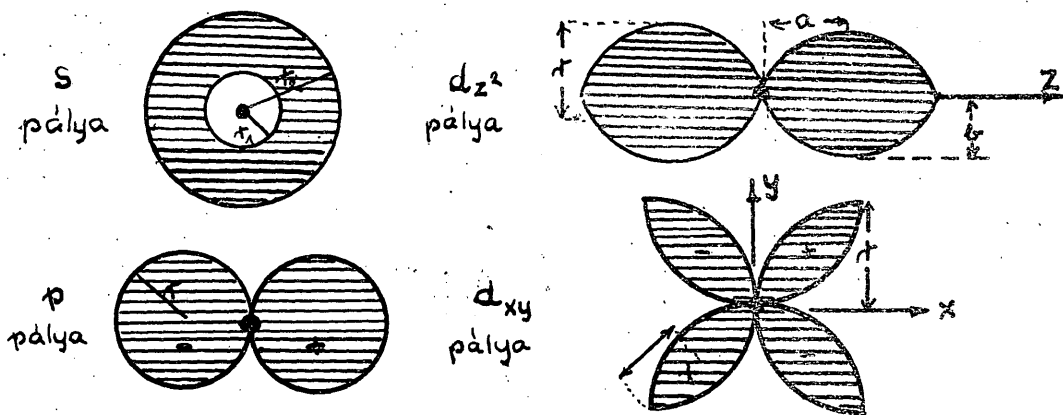
Ezen altereket kifeszítő új bázisfüggvényeket közelítő függvényeknek választjuk, így a további feladat a szekuláris determinánsban szereplő integrálok kiszámítása.

#### 6. $S_{ij}$ és $H_{ij}$ típusu integrálok

Az eddigi megfontolások során több-kevesebb önkényvel bíró közelítéssel dolgoztunk. Éppen ezért az  $S_{ij}$  ún. átfedési integrálok meghatározására is célszerű lenne egy jól használható közelítő módszert alkalmazni. Ez a közelítő módszer a következőképpen adható meg.<sup>2</sup>

Az atomi pályáknál egy meghatározott geometriai alakzaton belül a hullámfüggvény értéke legyen konstans, azon kívül pedig mindenütt zérus.

$S$  típusu pályát egy gömbhéjjal reprezentálunk, amelynek középpontjában az atommag van.  $p$  típusu atomi pályát két, egymást az atom magjában érintő gömbbel írunk le.  $d_{z^2}$  típusu atomi pálya egy kettős, csúcsokban a magnál érintkező szivaralak, amelyeket egy körívvel határolt forgástest hoz létre. A forgástengely a  $z$  tengely.  $d_{xy}$  típusu atomi pályákat az  $x, y$  síkban két egymásra merőlegesen elhelyezett  $d_{z^2}$  típusu atomi pályából építünk fel.  $d_{x^2-y^2}$  típusu atomi pályát a  $d_{xy}$  típusu atomi pályából  $45^\circ$ -os forgatással nyerjük (I ábra).



1. ábra

Az ábrákon a geometriai testek jellemző adatai is felvannak tüntetve, amelyek értékeit Å-kben az 1. táblázat tartalmazza.

	rádiuszok				
	2p	3d <sub>z<sup>2</sup></sub>	3d <sub>xy</sub>	4s	4p
Co	-	0,6569	1,0756	0,6819 2,1536	1,4205
O	0,4650	-	-	-	-
N	0,5427	-	-	-	-

1. táblázat

Az adatok egy része az irodalomban megtalálható<sup>2</sup>, az O- és N-atomok 2 p pályáinak adatait azonban számolni kellett. A számolást egy Slater-féle radiális eloszlás<sup>6</sup> alapján nyerhető formula<sup>2</sup> felhasználásával lehet elvégezni.

Tehát a hullámfüggvények értékeit a geometriai alakzatokon belül konstansnak vesszük, amely konstans meghatározására vegyük figyelembe

a normálási feltételt :

$$\int_V \psi^2 dv = \psi^2 \int_V dv = \psi^2 \cdot V = 1.$$

Igy :

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{V}}$$

Az átfedési integrálok pedig az

$$\int_{V_i \cap V_j} \psi_i \psi_j dv = \psi_i \psi_j \int_{V_i \cap V_j} dv = \psi_i \psi_j (V_i \cap V_j)$$

kifejezéssel számíthatók, ahol  $V_i \cap V_j$  a térnek az a része, ahol sem a  $\psi_i$ , sem a  $\psi_j$  nem tűnik el, azaz a j-edik és az i-edik hullámfüggvényt reprezentáló geometriai test közös része. Így az átfedési integrálok számítása térfogatszámításra redukálódik.

A  $H_{ij}$  integrálok értékeül a megfelelő atomi pályákról való ionizációs energiát fogadjuk el. A Co 4s pályájáról - 7.84 eV, 4p6 pályáiról - 4.08 eV, 3d pályáiról - 9.38 eV, az N 2p6 pályájáról - 13.81 eV, az O-nál pedig a 2p6 pályáról - 11.24 eV értéket veszünk figyelembe<sup>7,8</sup>.

A  $H_{ij}$  típusu integrálok számítására Wolfsberg és Helmholtz formuláját<sup>9</sup>

$$\mathcal{H}_{ij} = F_x \mathcal{J}_{ij} \frac{\mathcal{H}_{ii} + \mathcal{H}_{jj}}{2}$$

használjuk, ahol  $\mathcal{J}_{ij}$  a megfelelő atomi pályákból alkotott átfedési integrál,  $F_x$  variációs paraméter.  $F_x$  értéke  $\sigma$  típusu kötésekre 2.20,  $\pi$  típusu kötésekre 2.65.

## 7. Elektronenergiák

A 30 dimenziós tér kiredukálásának megfelelően a szekuláris determináns szétesik 2 heted-, 2 negyed-, 2 harmad-, valamint 2 elsőrendű determináns szorzatára. Ezekből a determinánsokból közvetlenül az MO-k energiáit nyerjük, amelyeket eV-okban a 2. táblázat tartalmaz.

$A_{1g}$	$B_{1u}$	$B_{2g}$	$B_{3u}$	$B_{2u}$	$B_{3g}$	$B_{1g}$	$A_{1u}$
-4,311	8,327	3,896	-4,104	-4,115	-3,993	-9,338	-9,338
-7,934	-3,418	-8,296	-8,094	-9,380	-5,38	-	-
-8,920	-8,659	-12,154	-11,565	-13,811	-13,811	-	-
-9,674	-10,901	-14,691	-14,474	-	-	-	-
-12,140	-11,636	-	-	-	-	-	-
-14,166	-14,193	-	-	-	-	-	-
-14,435	-14,571	-	-	-	-	-	-



A Pauli-elv figyelembevételével az elektronokat a legalacsonyabb nivókra helyezve, valamint tekintetbe véve az un. kiválasztási szabályokat, - amelyek megadják, mely irreducibilis alterek közt lehetséges átmenet- kiszámíthatók a megengedett átmenetek hullámszámértékei. Ezeket a 3. táblázat tartalmazza  $\text{cm}^{-1}$  -ben.

5817	12 748	23 939	29 296	40 898	43 464	44 940	48 103
8189	15 983	26 375	29 169	41 568	44 246	45 594	48 668
8746	21 018	26 948	32 644	42 479	44 432	46 925	48 991
10 376	21 341	28 086	32 757	42 544	44 811	47 417	49 846
11 667	21 913	28 199	39 461	42 568	44 852	47 579	50 475

3. táblázat

**K o n k l u z i ó :** A komplexion kloridjának abszorpciós görbéjével<sup>10</sup> való összehasonlítás alapján megállapítható, hogy a számított eredmények összhangban vannak a tapasztalattal.

A számolások során egyértelműen kiderült, hogy a komplexben szereplő  $\text{Co(IV)}$  ionok között kölcsönhatás lép fel. Az átmenetekből számított hullámszámértékek alapján pedig megállapítható, hogy a komplex 200  $\text{m}\mu$  és 2000  $\text{m}\mu$  között gyakorlatilag teljesen abszorbeál.

In dieser Arbeit werden die Energien der Elektronen eines zweikernigen Komplexions mit der Methode MO-LCAO behandelt. Die sekulare Gleichung des Problems lassen sich auf Grund der Gruppentheorie sehr vereinfachen. Bei den Berechnungen der Überlappungsintegrale und der Hamiltonintegrale war es zweckmässig Näherungsmethode anzuwenden. Die Resultate stimmen mit den empirischen Daten gut überein.

#### I r o d a l o m

1. Szabó Zoltán : Válogatott fejezetek a modern szervetlen kémiából (Tankönyvkiadó, Bp., 1959)
2. Gilde Ferenc : Disszertáció, Szeged, 1958
3. E. Wigner : Gruppentheorie und ihre Anwendung (Vieweg Ges., Bra. 1931)
4. L. Landau, E. Lifšic : Kvantovaja mehanika (Ogiz, Moskva, 1943)

5. L. Pauling : The Nature of the Chemical Bond (Cornell Univ. Press, New York, 1939)
6. H. Hartmann : Theorie der Chemischen Bindung (Springer, Berlin, 1954.)
7. Landolt, Börnstein : Zahlenwerte und Funktionen, Atom und Molekularphysik I. rész ( A. Eucken szerkesztésében, Berlin, 1950)
8. R. S. Mulliken : J. Chem. Phys. 2, 792, 1934.
9. M. Wolfsberg, L. Helmholtz : J. Chem. Phys. 20, 837, 1952.
10. Császár József magánközleménye.